

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

М.п.  А.Н. Пронин
15 апреля 2025 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Приборы тонкослойной хроматографии

IATROSCAN MK-7s

Методика поверки

МП-242-2618-2025

Руководитель
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений

 А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений

 М.А. Мешалкин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Перечень операций поверки	3
3. Требования к условиям проведения поверки	4
4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку	4
5. Метрологические и технические требования к средствам поверки	4
6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки	5
7. Внешний осмотр	5
8. Подготовка к поверке и опробование	5
9. Проверка программного обеспечения средства измерений	6
10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия прибора метрологическим требованиям	6
11. Оформление результатов поверки	8
ПРИЛОЖЕНИЕ А	10
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	11

1. Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на приборы тонкослойной хроматографии IATROSCAN MK-7s (далее – приборы) и устанавливает методы и средства их поверки.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого прибора к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем реализации на приборах методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к комплексу государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации по ГОСТ 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения»:

ГЭТ 217-2018 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов;

ГЭТ 176-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии;

ГЭТ 196-2023 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов;

ГЭТ 208-2024 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямое измерение поверяемым средством величины, функционально связанной с величиной, воспроизводимой стандартным образцом.

2. Перечень операций поверки

2.1. При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	Первичной поверке	Периодической поверке	
1	2	3	4
Внешний осмотр	да	да	п. 7
Подготовка к поверке и опробование	да	да	п. 8
Контроль условий поверки	да	да	п. 8.1.1
Проверка программного обеспечения	да	да	п. 9

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия прибора метрологическим требованиям:			п.10
- определение отношения сигнал/шум	да	да	п. 10.2
- определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	п. 10.3
- подтверждение соответствия прибора метрологическим требованиям	да	да	п. 10.4

3. Требования к условиям проведения поверки

3.1. При проведении поверки соблюдают следующие климатические условия:

- температура окружающего воздуха, °С от + 17 до + 28;
- относительная влажность воздуха, % не более 75.

3.2. При проведении поверки не допускаются механические воздействия на прибор и отклонения от рабочего положения, а также не допускается наличие пыли и паров агрессивных веществ, вызывающих коррозию.

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1. К проведению поверки допускаются лица, изучившие методику поверки прибора, руководство по эксплуатации прибора, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке и имеющие навыки работы со средствами измерений, основанными на хроматографических методах.

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1. При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки.

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
п. 8 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры и относительной влажности окружающего воздуха с диапазонами измерений, охватывающими условия поверки по п. 3 и абсолютной погрешностью измерения температуры не более $\pm 1,0$ °С и абсолютной погрешностью измерения относительной влажности не более $\pm 5,0$ %.	Прибор комбинированный Testo 608-H1 (рег. № в ФИФ по ОЕИ № 53505-13).

Продолжение таблицы 2

1	2	3
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия прибора метрологическим требованиям	Стандартный образец состава гексадекана. Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли гексадекана от 98,0 % до 100,0 %, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ не более $\pm 1,0$ %.	Стандартный образец состава гексадекана ГСО 7289-96.
	Колбы мерные вместимостью 1000 см ³ и 100 см ³ не хуже второго класса точности по ГОСТ 1770-74. Пипетки градуированные вместимостью 1,0 и 25 см ³ не хуже второго класса точности по ГОСТ 29227-91.	

- 5.2. Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь актуальную запись о поверке в ФИФ по ОЕИ, а стандартный образец должен иметь действующий паспорт.
- 5.3. Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого средства измерений с точностью, необходимой для подтверждения его метрологических характеристик.
- 5.4. При приготовлении контрольных растворов (в качестве растворителя) используется метилен хлористый по ТУ 20.14.14-295-44493179-2022.

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

- 6.1. При проведении поверки приборов должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда и Социальной защиты России от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0-75, а также требования руководства по эксплуатации приборов.

7. Внешний осмотр

- 7.1. При внешнем осмотре устанавливают соответствие приборов следующим требованиям:
- отсутствие видимых дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки;
 - исправность органов управления;
 - соответствие внешнего вида прибора сведениям, приведённым в описании типа;
 - четкость обозначений и маркировки.
- 7.2. Приборы считают выдержавшими внешний осмотр, если они соответствуют указанным выше требованиям.
- 7.3. В случае, если при внешнем осмотре прибора выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

8. Подготовка к поверке и опробование

8.1. Подготовка к поверке

- 8.1.1. Перед проведением поверки следует изучить руководство по эксплуатации прибора (далее – РЭ) и настоящую методику поверки, провести контроль соответствия условий поверки требованиям раздела 3, а также обеспечить выполнение требований техники безопасности согласно разделу 6 настоящей методики поверки.

- 8.1.2. Подготавливают средства поверки, перечисленные в разделе 5 настоящей методики поверки.
- 8.1.3. Подготавливают поверяемый прибор в соответствии с РЭ.
- 8.1.4. Перед проведением процедур по определению метрологических характеристик выдерживают прибор не менее 2 часов в условиях, указанных в п. 3 настоящей методики поверки.
- 8.1.5. Для выполнения операций по п. 10.2 и п. 10.3 настоящей методики поверки приготовить первый контрольный раствор гексадекана в хлористом метиле с объемной долей гексадекана 0,2 % (далее - КР-1) и второй контрольный раствор с объемной долей гексадекана 1 % (далее - КР-2) по методике, приведенной в приложении А.

8.2. Опробование

- 8.2.1. Опробование прибора проводится в автоматическом режиме после включения питания. Результаты опробования считают положительными, если после включения питания прибора и после запуска управляющего программного обеспечения открывается главное окно программного обеспечения и отсутствуют сообщения об ошибках.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

- 9.1. Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее по тексту п. 9 – ПО). Идентификационное наименование и версия автономного ПО определяются после запуска ПО. Для получения информации о версии ПО из главного окна ПО необходимо перейти в окно «About i-ChromStar», в котором будут показаны сведения о ПО
- 9.2. Результат проверки считают положительным, если идентификационное наименование и версия ПО соответствуют данным, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные (признаки) ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	i-ChromStar
Номер версии (идентификационный номер) ПО	6.x
Цифровой идентификатор ПО	-
Примечание – Номер версии записывается в виде метрологически значимой (неизменяемой) части ПО, указанной в виде цифрового обозначения в начале номера версии, и последующей цифры, принимающей значения от 0 до 9, которая описывает модификации ПО (обозначена буквой «х»).	

10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия прибора метрологическим требованиям

- 10.1 Определение отношения сигнал/шум и относительного СКО выходного сигнала проводится при следующих расходах рабочих газов, устанавливаемых с помощью ручек на передней панели прибора: расход водорода 160 мл/мин, расход воздуха 2,0 л/мин

10.2. Определение отношения сигнал/шум

10.2.1. Для определения значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала установить в прибор рамку со стержнем Chromarob, который ранее не использовался для анализов, и провести сканирование стержня с помощью команды «BLANK SCAN» 10 раз подряд, не вынимая стержень из прибора.

Время сканирования 1 минута. По окончании каждого сканирования вывести результат измерения в виде отчета и графика, из которых выписать значение высоты максимального пика. По полученным результатам вычислить среднее арифметическое значение высоты пика по формуле:

$$\bar{h} = \frac{\sum_{i=1}^n h_i}{n} \quad (1)$$

где: $\bar{h}$ – среднее арифметическое значение высота пика, мВ;

h_i – значение высоты i -го пика, мВ;

n – число измерений.

За значение уровня шумов нулевого сигнала, выраженное в мВ, принимается значение, вычисленное по формуле (1).

10.2.2. Стержень, использованный в п.10.2.1, поместить в автоспоттер SES-A-4500. С помощью автоспоттера нанести на стержень контрольный раствор КР-1. Объем наносимой пробы - 1 мкл.

10.2.3. Далее стержень установить в прибор и запустить сканирование.

10.2.4. По окончании каждого сканирования вывести результат измерения в виде отчета, который создает ПО прибора (далее – отчета), из которого выписать значение высоты пика №1.

10.2.5. Операции, указанные в п.п. 10.2.2 - 10.2.4, повторить еще 2 раза, используя один и тот же стержень.

10.2.6. Вычислить отношение сигнал/шум путем деления высоты пика на величину шума, определенную в п 10.2.1.

10.3. Определение относительного СКО выходного сигнала

10.3.1. Провести холостое сканирование стержня и поместить его в устройство для нанесения образцов.

10.3.2. С помощью автоспоттера SES-A-4500 нанести на стержень контрольный раствор КР-2. Объем наносимой пробы - 1 мкл.

10.3.3. Извлечь рамку со стержнем из устройства для нанесения образцов, установить рамку в прибор и запустить сканирование. По окончании сканирования вывести результаты измерений в виде отчета, который создает ПО прибора.

10.3.4. Зафиксировать площадь пика № 1 (выраженную в мВ·с) из отчета.

10.3.5. Произвести еще 9 последовательных измерений, используя один и тот же стержень, на который наносится проба способом, указанным в п.10.3.2, и зафиксировать в виде таблицы значения площади пика № 1 для каждого измерения.

10.3.6. Обработать полученные результаты в соответствии с указаниями, приведенными в пунктах 10.3.6.1 и 10.3.6.2.

10.3.6.1. Используя данные, полученные в п. 10.3.4 и 10.3.5, рассчитать среднее квадратическое отклонение выходного сигнала (далее - СКО или S) по площади пика по формуле 2, используя электронные таблицы (например, MS Excel или др.), либо вручную. При этом недопустимы результаты измерений, которые можно оценить как грубые погрешности, отбраков-

ываются и не учитываются в расчетах. Порядок расчетов для определения грубых погрешностей (промахов) приведен в приложении Б.

В случае обнаружения грубых погрешностей проводят повторный расчет СКО по оставшимся данным и повторно проводят проверку на наличие грубых погрешностей по приложению Б. Количество оставшихся данных должно быть не менее 6.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S}_n)^2}{n-1}}; \quad (2)$$

где: $\bar{S}_n$ - среднее арифметическое значение площади пика, мВ·с;
 S_i - i-е значение площади пика, мВ·с;
 n - число измерений.

10.3.6.2. В том случае, если при повторной проверке грубые погрешности не обнаружены, переходят к выполнению п.10.3.7. При обнаружении грубых погрешностей при повторной проверке, серию из 10-и измерений повторяют и выполняют операции по п.10.3.6.1.

10.3.7. Расчет относительного СКО (S_r), выраженного в процентах, проводят с использованием электронных таблиц (например, MS Excel или др.), либо вручную по формуле (3):

$$S_r = \frac{100}{\bar{S}_n} \cdot S, \% \quad (3)$$

где: $\bar{S}_n$ - среднее арифметическое значение площади пика, мВ·с;
 S - значение СКО, мВ·с.

10.4. Подтверждение соответствия прибора метрологическим требованиям

10.4.1. Результаты поверки по п.10.2 считаются положительными, если отношение сигнал/шум лежит в пределах от 5 до 25 для наименьшего из трех полученных значений отношения сигнал/шум.

10.4.2. Результаты поверки по п. 10.3 считаются положительными, если хотя бы одна из двух серий измерений удовлетворяет требованиям п. 10.3.6.1 и п. 10.3.6.2 и значение относительного СКО выходного сигнала по площади пика соответствует требованиям, указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Предельные допускаемые значения СКО выходного сигнала

Наименование характеристики	Значение
ОСКО площади пика, %, не более	5,0

11. Оформление результатов поверки

11.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

11.2. Сведения о результатах поверки СИ передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации в области обеспечения единства измерений.

11.3. При положительных результатах поверки по заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, оформляют свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие прибора требованиям методики поверки, к которому прилагают протокол поверки. Нанесение знака поверки на прибор не предусмотрено.

11.4. При отрицательных результатах поверки прибор к применению не допускают, по заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации в области обеспечения единства измерений.

Методика приготовления контрольных растворов

А.1. Средства измерений и стандартный образец

- А.1.1. Стандартный образец состава гексадекана ГСО 7289-96
- А.1.2. Метилен хлористый по ТУ 20.14.14-295-44493179-2022.
- А.1.3. Колба мерная вместимостью 100 см³ с притертой пробкой 2-ого класса точности по ГОСТ 1770-74.
- А.1.4. Пипетка вместимостью 1,0 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91.
- А.1.5. Пипетка вместимостью 25 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91.

А.2. Процедура приготовления контрольных растворов

- А.2.1. Приготовление контрольного раствора гексадекана в метиле хлористом с объемной долей гексадекана 1 %.
 - А.2.1.1. Раствор готовят объемным способом.
 - А.2.1.2. В колбу вместительностью 100 мл (2 кл., ГОСТ 1770), заполненную приблизительно на 70 мл метиленом хлористым, с помощью пипетки помещают 1 см³ ГСО 7289-96.
 - А.2.1.3. Доводят объем смеси в колбе до метки 100 мл метиленом хлористым.
 - А.2.1.4. Полученный раствор имеет объемную долю гексадекана 1 % (раствор КР-1)
- А.2.2. Приготовление контрольного раствора гексадекана в метиле хлористом с объемной долей гексадекана 0,2 %.
 - А.2.2.1. Раствор готовят объемным способом.
 - А.2.2.2. В колбу вместительностью 100 мл (2 кл., ГОСТ 1770), заполненную приблизительно на 50 мл метиленом хлористым, с помощью пипетки помещают 20 см³ раствора КР-1.
 - А.2.2.3. Доводят объем смеси в колбе до метки 100 мл метиленом хлористым.
 - А.2.2.4. Полученный раствор имеет объемную долю гексадекана 0,2 %.

Относительная погрешность приготовления контрольных растворов не более ± 5 %.

Исключение грубых погрешностей

Б.1. Исключение грубых погрешностей проводится по ГОСТ Р 8.736-2011 «ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения», п.6.

Б.2. Порядок действий по исключению грубых погрешностей следующий:

- с использованием электронных таблиц (например Excel и т.п.) вычислить среднее квадратическое отклонение СКО измеренных площадей пиков по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (S_i - S_{\text{ср}})^2}{N - 1}} \quad (\text{Б1})$$

где: N – количество измерений;
 S_i – площадь пика i -го определения;
 $S_{\text{ср}}$ – среднее значение площади пика.

- для наименьшего и наибольшего результатов измерений площадей пиков вычислить критерии Граббса (G) по формулам:

$$G_1 = \frac{|S_{\text{макс}} - S_{\text{ср}}|}{S} \quad (\text{Б2})$$

$$G_2 = \frac{|S_{\text{мин}} - S_{\text{ср}}|}{S} \quad (\text{Б3})$$

- оценить результаты измерений площадей пиков S_i на наличие грубых погрешностей, путем сравнения значений G_1 и G_2 с теоретическим значением G_T :

а) если $G_1 > G_T$, то $S_{\text{макс}}$ исключают из расчетов и если $G_2 > G_T$, то $S_{\text{мин}}$ исключают из расчетов.

Теоретические значения для критерия Граббса приведены в справочной таблице Б1.

Таблица Б1 – Теоретические значения для критерия Граббса (для уровня значимости 5 %)

Кол-во измерений, участвующих в расчете	$G_{T5\%}$
6	1,887
7	2,02
8	2,126
9	2,215
10	2,29